

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

УДК678.028.6; 66.022.51

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛАСТИЧНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ***И.Б. Кравченко, аспирант, А.Е. Корнев, профессор, Ю.А. Наумова, доцент,***В.Г. Никольский, зав. лабораторией, *И.А. Красоткина, старший научный сотрудник**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф.Кошелева**МИТХТ им. М.В. Ломоносова*** Институт химической физики им.Н.Н. Семенова РАН**e-mail: naumova_yulia@mail.ru*

В работе рассмотрены вопросы, связанные с изучением основных физико-химических и технических свойств продукта вторичной переработки резины, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), на основе отработанных шин и резинотехнических изделий.

Ключевые слова: утилизация, отходы, диспергатор, измельчение, эластомеры, шины, резинотехнические изделия, наполнитель.

В настоящее время существует достаточно много различных способов утилизации вулканизированных резиновых изделий, в том числе шин: измельчение в крошку, сжигание, глубокое окисление (пиролиз) и др [1, 2].

С развитием техники механического измельчения и совершенствованием знаний о структуре и свойствах совмещенных систем эластомеров актуальным направлением переработки отработанных автопокрышек и других резинотехнических отходов является получение из них продуктов вторичной переработки по методу высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) [3].

Полученные согласно методу ВСИ измельченные эластомерные материалы уже хорошо зарекомендовали себя при производстве полимерных кровельных материалов и в дорожном строительстве. Однако систематических научно-исследовательских работ в области применения продуктов переработки отходов изделий резиновой промышленности методом высокотемпературного измельчения в эластомерных композициях и изделиях в качестве наполнителей не проводилось.

Целью данной работы являлось изучение основных физико-химических и технических свойств эластичных наполнителей (ЭН), получаемых по методу ВСИ из отработанных шин, для последующего определения возможных областей их применения в резиновой промышленности.

Продукт вторичной переработки резины по методу ВСИ относится к классу дисперсных материалов, в связи с чем, на начальном этапе работы важной задачей являлось изучение его морфологических свойств, таких как размер и форма частиц, установление распределения частиц по размеру.

На рис. 1 приведены фотографии эластичного наполнителя, снятые при просмотре в бинокулярном оптическом микроскопе МБС-10. Проба приготовлена способом посыпания резинового порошка на предметное стекло. Размер шкалы – 1000 мкм.

Обращает внимание разнообразие форм и размеров агрегатов наполнителя, однако в целом можно сказать, что они представлены силуэтами неправильной (зачастую удлинённой) формы.

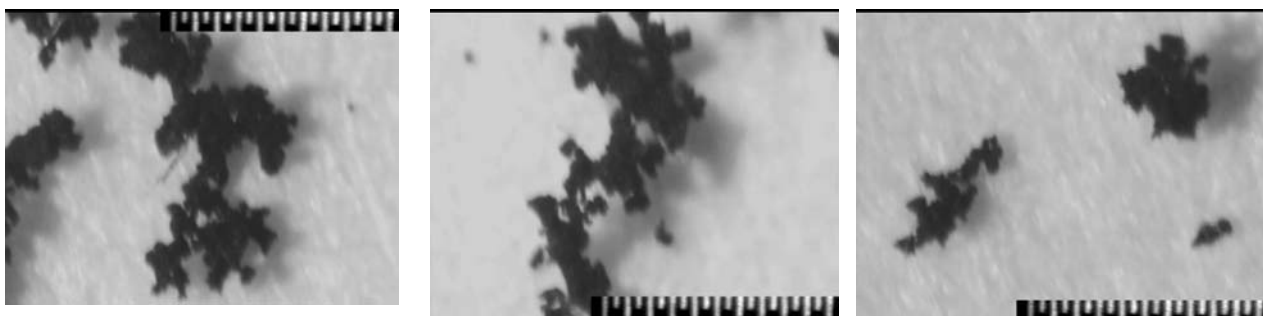


Рис. 1. Определение размера и формы частиц эластичного наполнителя.

Путем фракционирования продукта ВТО-ричной переработки резины по методу ВСИ было установлено, что данный материал сформирован частицами, размер которых варьируется в интервале 0.1 мм до 2.5 мм. Условия проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения не позволяют получать продукт однородный по размерам частиц, и он представляет собой смесь продуктов различной дисперсности.

Было установлено, что полидисперсность

эластичного наполнителя характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам (рис. 2): первый максимум на кривой распределения отвечает наполнителю с размером частиц около 350-370 мкм, второй максимум – 1400-1500 мкм (рис. 2). Соотношение между фракциями, вид кривой зависят от исходного сырья, параметров проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения (температурные режимы, скорость загрузки и т.д.).

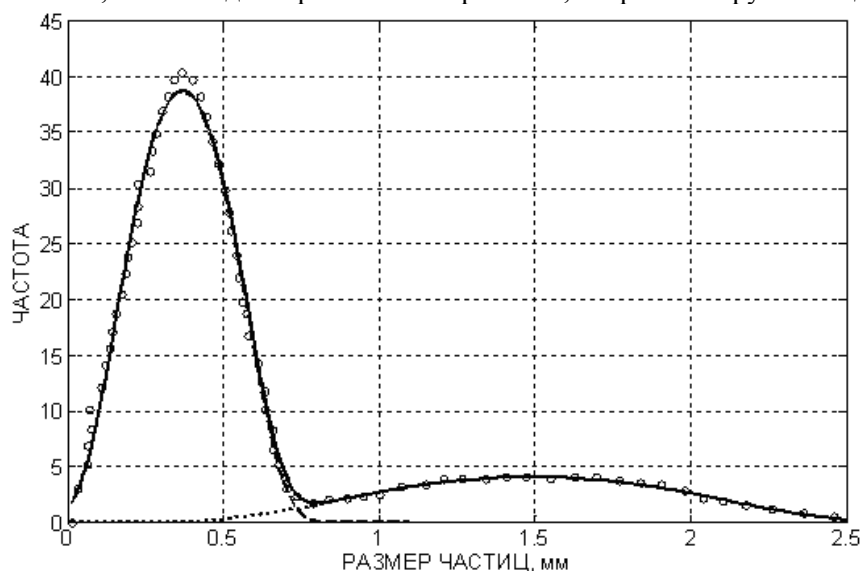


Рис 2. Распределения частиц продукта вторичной переработки резин по размеру.

Учитывая бимодальный характер кривой (рис. 2), среди множества моделей для описания каждой фракции была выбрана такая функция (1), параметры которой могут физико-химически интерпретироваться:

$$y = a \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{x-b}{c} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где $\operatorname{erfc}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \Phi(x))$, $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ –

интеграл ошибок [4].

Следует отметить, что параметр предложенной модели a отвечает амплитуде функции, b – ординате максимума (моде). Значения параметров уравнения и критерия Фишера, характеризующего адекватность модели, для первой и второй фракций представлены в табл. 1.

Далее путем суммирования уравнений, отвечающих функции распределения частиц эластичного наполнителя по размерам для первой и второй фракций, получали суммарную кривую распределения (рис. 2).

В данной работе при изучении морфологических свойств продукта вторичной переработки резины по методу ВСИ было реализовано два подхода к анализу и

изучению его свойств.

Табл.1. Значения параметров функции распределения частиц.

параметры	значения	
	первая фракция	вторая фракция
a	38.6178	4.0915
b	0.3678	1.4900
c	0.2993	0.8926
Критерий Фишера	3412	625

Согласно *первому* представлению на кривой распределения частиц наполнителя, получаемого на роторном диспергаторе, следует выделить два типа продуктов, получаемых в процессе ВСИ:

– с размером частиц от 0.1 до 0.8 мм, который составляет восемьдесят-девяносто процентов и формирует объем «активного» наполнителя, в его отношении предложено использовать термин – активный тонкодисперсный эластичный наполнитель (ТДЭН);

– с размером частиц более 0.8 мм, который составляет десять-двадцать процентов и может представлять интерес для производства резиновых изделий неотвественного назначения. По методу ВСИ частицы с данным размером, возможно, повторно возвращать в процесс для

их доизмельчения (рис. 3).

В соответствие со *вторым* представлением для ТДЭН было принято, что термин

резиновый порошок отвечает наполнителю с размером частиц ≤ 0.5 мм, а термин *резиновая крошка* – с размером частиц > 0.5 мм.

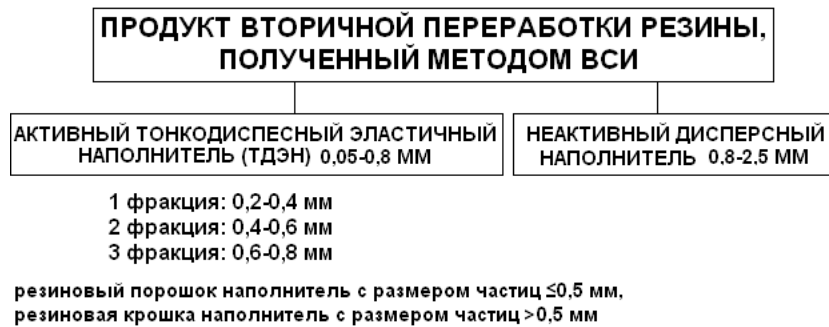


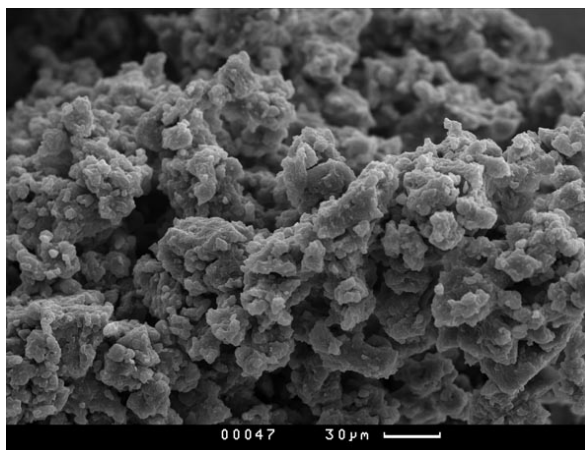
Рис. 3. Схема распределения частиц по размерам.

Возвращаясь к рис. 2 и рис. 3, следует обратить внимание, что введение понятия «активный» тонкодисперсный эластичный наполнитель основано на теоретических представлениях, разделяющих наполнители на активные и неактивные с позиции их влияния на свойства эластомерных материалов [1] и обусловлено различием размеров частиц, морфологией их поверхности (рис. 4) и наличием на поверхности частиц функциональных групп.

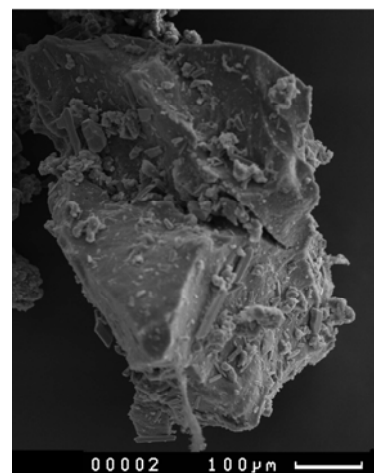
Были получены с привлечением метода сканирующей электронной микроскопии микрофотографии частиц измельченного

эластомерного материала, формирующих тонкодисперсный эластичный наполнитель и фракцию с размером частиц более 0.8 мм, которые представлены на рис. 4.

Сопоставительный анализ фотографий демонстрирует принципиальное различие структуры поверхностных слоев частиц, сформированных первой и второй фракциями эластичного наполнителя. Выявлено, что для частиц ТДЭН характерна сложная организация поверхности, в то время как для частиц, размер которых превышает 0.8 мм, она представлена заостренными и гладкими гранями.



тонкодисперсный эластичный наполнитель – размер частиц ≤ 0.8 мм



вторая фракция – размер частиц > 0.8 мм

Рис. 4. Исследование морфологии поверхности частиц эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ.

Анализ топологии образцов частиц ТДЭН, полученных на различных стадиях процесса ВСИ, выявил, что образование развитой поверхности частиц наполнителя обусловлено наличием связанных между собой микроблоков размером 5-30 мкм, формирующих ячеистую структуру (рис. 4).

Предполагается, что появление такого

рельефа поверхности частиц при определенных параметрах процесса высокотемпературного измельчения эластомерного материала может быть обусловлено протеканием нескольких конкурирующих процессов – неоднородного разрушения межмолекулярных сульфидных связей различной природы преимущественно на поверхности частиц эластомерного

материала, вследствие которого формируется смесь промежуточных продуктов, представляющая собой исходные частицы резин, но меньшего размера, и образующиеся новые очень мелкие блоки размером 5-20 мкм; эти мелкие блоки за счет насыщенности поверхности компонентов смеси реакционно-способными центрами сразу же связываются друг с другом и с полимерной матрицей в результате протекания химических реакций с образования новых химических связей.

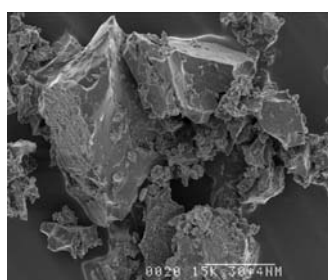
На основании вышеизложенного предложена следующая модель частицы тонкодисперсного эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ. Это агрегат, внутренняя область которого – эластомерный

материал, не претерпевший при переработке значительных структурных преобразований, а внешняя поверхность за счет наличия микроблоков различной формы и размеров характеризуется сложной, разветвленной организацией рельефа.

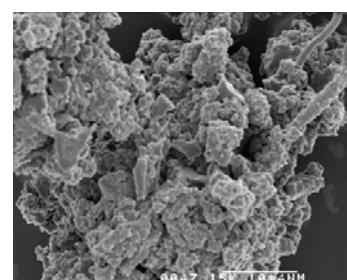
Таким образом, проведенные исследования показали, что ТДЭН, получаемый в роторных диспергаторах в режиме высокотемпературного сдвигового измельчения, представляет собой особый тип объектов, существенно отличающийся от традиционно применяемых в отечественной промышленности резиновых крошки и порошков, полученных криогенным способом или при положительных температурах (рис. 5).



криогенное измельчение



каскадный метод



метод ВСИ

Рис. 5. Микрофотографии частиц продуктов вторичной переработки резины, полученных различными способами измельчения.

Для количественной оценки развитости поверхности частиц ТДЭН в представленной работе определяли показатель удельной площади поверхности частиц двумя способами – по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) и посредством адсорбции поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Согласно полученным результатам удельная поверхность тонкодисперсного наполнителя полученная методом низкотемпературной адсорбции азота для фракции 0.4-0.6 мм составила $0.35 \text{ м}^2/\text{г}$, для фракции 0.2-0.4 мм – $0.57 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что в пределах фракции тонкодисперсного эластичного наполнителя, величина площади поверхности частицы зависит от размера частиц исследованного эластичного наполнителя и варьируется в интервале от 0.30 до $0.60 \text{ м}^2/\text{г}$.

Измерение площади поверхности частиц ТДЭН по адсорбции ПАВ, где в качестве поверхностно-активного вещества использовался *n*-бутанол, дополнительно проводили для определения удельной поверхности наполнителя, за исключением поверхности тех микропор, размеры которых слишком малы для того, чтобы в них проникали молекулы *n*-бутанола. Таким образом, была

сделана попытка определения внешней удельной поверхности, доступной для взаимодействия с ней макромолекул каучука и компонентов резиновых смесей. В качестве объекта исследования рассматривали ТДЭН с размером частиц 0.4-0.6 мм и наполнитель той же фракции, но предварительно выдержанный в дистиллированной воде в течение 72 час. В соответствии с расчетами [5] удельная адсорбционная поверхности тонкодисперсного наполнителя полученная по адсорбции *n*-бутанола для указанной фракции составила $0.28 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как было установлено в работе, ТДЭН отличается сложным рельефом поверхности частиц порошка, формирование которого связано с протеканием комплекса физико-химических процессов, таких как деструкция, девулканизация. Это определяет наличие на поверхности наполнителя активных с позиции их реакционной способности центров [3, 6, 7]. Изучение «активности» частиц ТДЭН проводилось в контексте способности его к осуществлению процесса вулканизации и влияния содержания наполнителя на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе различных каучуков. Анализ кинетических кривых для образцов материала только на основе эластичного наполнителя и

содержащих дополнительно компоненты вулканизирующей группы, полученных на реометре «Monsanto», свидетельствует, о том, что смеси на основе ТДЭН активно сшиваются как в присутствии, так и без добавления компонентов вулканизирующей

группы. Однако исключительно высокая скорость протекания процесса образования сетчатой структуры таких материалов затрудняет определение таких показателей как величина индукционного периода, оптимум вулканизации, скорость процесса.

Таблица 2. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 ($T_{\text{вулк}}=150^{\circ}\text{C}$).

Вулканизационные характеристики	Содержание ТДЭН (в качестве сырья использованы протекторная часть клеевых шин)		
	0 масс.ч.	15 масс.ч.	30 масс.ч.
M_{\min} , дН·м	6.9	6.8	6.2
M_{\max} , дН·м	21.6	24.8	26.0
ΔM , дН·м	14.7	18.0	19.8
t_s , мин.	4.5	3.8	3.3
$t_{c(50)}$, мин.	7.3	6.9	4.2
$t_{c(90)}$, мин.	11.5	10.0	7.5
R_v , %/мин.	14.3	16.1	23.8

* резиновые смеси, содержат 60 масс.ч. П-234

t_s – время начала вулканизации, мин.; $t_{c(50)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 50%, мин.; $t_{c(90)}$ – время, при котором процесс вулканизации прошел на 90%, мин.; R_v – показатель скорости вулканизации.

Таблица 3. Сравнение характеристик резиновых порошков, полученных методом ВСИ и каскадным методом измельчения.

Показатели		ВСИ	ОАО «ЧРЗ»
Распределение частиц по размерам, %	0.16-0.2 мм	11.2	7.2
	0.2-0.33 мм	6.8	6.6
	0.33-0.4 мм	46.8	62.3
	0.4-0.5 мм	35.1	23.8
	≥ 0.5 мм	0.1	0.1
pH		5.8-6.0	6.0
$S_{\text{адс}}$ (по адсорбции ПАВ), м ² /г		0.27-0.28	-
$S_{\text{адс}}$ (по методу БЭТ), м ² /г		0.45	0.12-0.15
Массовая доля воды, % не более		0.01-0.1	-
Массовая доля летучих, %		0.57	0.25
Массовая доля золы, %		5.7	7.75
Массовая доля кордного волокна, %		0.21	5.53
Ацетоновый экстракт, %		10.5	10.46
Хлороформенный экстракт, %		6.95	7.35

Полученные реометрические кривые и отвечающие им значения вулканизационных характеристик резиновых смесей (табл. 2) демонстрируют весомое влияние ТДЭН на основные стадии процесса вулканизации – индукционный и главный периоды, что выражается в уменьшении таких показателей, как t_s , $t_{c(50)}$, $t_{c(90)}$.

В соответствии с полученными результатами следует отметить вторую отличительную

особенность тонкодисперсного эластичного наполнителя по сравнению с традиционными резиновыми порошками и крошкой, полученными методами измельчения как в области отрицательных, так и в области положительных температур, связанную с его индивидуальной способностью к осуществлению процесса вулканизации, а также активизирующим действием на кинетику вулканизации

резиновых смесей на основе рассмотренных каучуков.

В работе проведен сопоставительный анализ продуктов переработки отработанных легковых шин с размером частиц до 0.5 мм, полученных методом высокотемпературного сдвигового измельчения и одним из самых распространенных способов измельчения – каскадным методом (Чехов «ЧРЗ»). Был определен комплекс свойств данных резиновых порошков.

Согласно полученным результатам при близких значениях ряда технических показателей (табл. 3) имеет место существенное отличие значений удельной поверхности частиц: так для резинового порошка,

полученного методом ВСИ, данный показатель значительно выше, чем для порошка, выпускаемого на заводе «ЧРЗ» каскадным методом измельчения.

Таким образом, согласно полученным результатам выявлены два важных отличия тонкодисперсного эластичного наполнителя получаемого по методу ВСИ от представленных на современном рынке традиционных продуктов вторичной переработки резины, а именно: более развитая поверхность частиц этого наполнителя и способность его вулканизоваться, что позволяет рассматривать ТДЭН как самостоятельный класс эластичных наполнителей, получаемых измельчением отработанных шин и РТИ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов. / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Швердяев. – М: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
2. Корнев, А.Е. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители / А.Е. Корнев [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 5. – С. 63-67.
3. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов. / В.Г. Никольский [и др.] // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 48-51.
4. Янке, Е. Специальные функции (Формулы, графики, таблицы). / Е. Янке, Ф.Эмде, Ф.Леш. – М.: Наука, 1968. – 344 с.
5. Е. Ф. Буканова, Г. А. Григорьев, О. А. Дулина. Практикум по коллоидной химии «Поверхностные явления и адсорбция». М.: ИПЦ МГАТХТ, 1999 г. 67 с.
6. Maridass, B. and Gupta, B.R. Recycling of waste tire rubber powder: devulcanization in a counter-rotating twin screw extruder // Kautschuk Gummi Kunstst. – 2003. – V. 56, № 5. – S. 232-241.
7. Двойнос, Я.Г. Новое оборудование для переработки изношенных шин. / Я.Г. Двойнос [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 2. – С. 73-75.
8. Корнев, А.Е. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства резиновых эластомерных материалов. / А.Е. Корнев [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – № 5. – С. 63-67.